

福井県内の河川におけるアルキルフェノール類の動態と排出源

村岡道夫・藤井幸雄

Evaluation of Pollution of Rivers by Alkylphenols

from Industrial Sources in Fukui District

Michio MURAOKA, Yukio FUJII

内分泌攪乱作用を有する可能性があるとして環境庁の「環境ホルモン戦略計画 SPEED'98」にリストアップされた化学物質のうち、その後の環境調査で県内の河川で検出された 4-t-オクチルフェノールとノニルフェノールおよび 4-n-オクチルフェノール(アルキルフェノール類) について、水環境中の動態を明らかにするために発生源と河川水質および河川底質の調査を行った。その結果、全体に河川の水質と底質のアルキルフェノール類による汚染は低く、発生源に近い一部の河川でのみ検出された。事業場におけるアルキルフェノール類を含む非イオン界面活性剤は他の界面活性剤に転換されてきており、河川への排出はほとんどみられなかった。

1 はじめに

1998 年環境庁が「環境ホルモン戦略計画 SPEED'98」を発表して以来、特に内分泌攪乱化学物質(環境ホルモン)の可能性があるとする物質の国による環境調査が同年以降行われ、1998 年の結果¹⁾を受けて、県内河川で検出された物質の県による調査が 1999 年に行われた。その結果²⁾、県内の河川においても 4-t-オクチルフェノールとノニルフェノールが数箇所検出された。発生源は、製造業等の事業所において使用される非イオン界面活性剤(洗剤)であると考えられ、河川環境に生息する生物への内分泌攪乱作用の影響(特に生殖)を防ぐために、発生源と河川における 4-t-オクチルフェノールやノニルフェノールの動態を調べる必要がある。これらのアルキルフェノール類はエトキシレートの形で洗剤として使用されており、排水中のエトキシレートが、排水処理施設や、河川中で分解されてアルキルフェノール類になるとされている⁸⁾。本調査研究では、1999 年の

調査において数地点でアルキルフェノール類が検出された日野川水系において河川水、底質および工場廃水に含まれる 4-t-オクチルフェノールやノニルフェノール等を測定し、汚染源から河川への流れの中でのアルキルフェノール類の動態について考察する。さらに、アルキルフェノールエトキシレート類を含む非イオン界面活性剤等の排水処理施設での分解について検討する。

2 調査方法

2. 1 河川でのサンプリング

日野川水系を対象とし、帆山橋(武生市)から日光橋(福井市)の間の支流を含む 10 箇所を河川の水質および底質の測定地点とした。(図 1) 河川水と底質の採取は、秋季(2003 年 9 月)と春季(2004 年 6 月)の 2 回行った。

排出源は、同河川の流域にある事業場の主要工場 5 箇所を選定し、排水水を採取した。(2004 年 2 月)

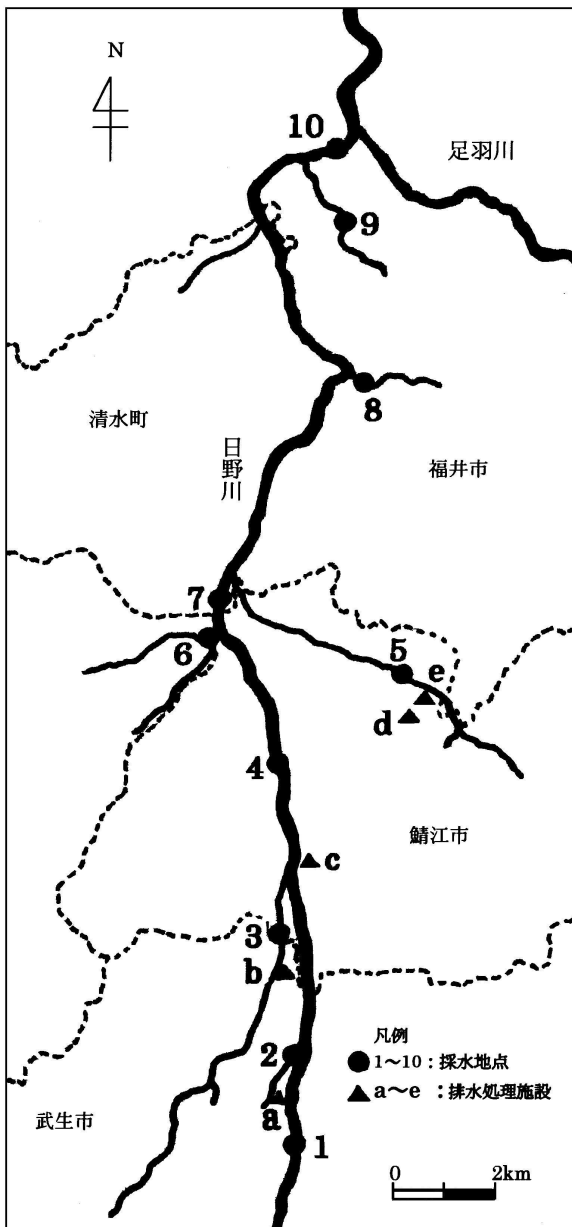


図1 河川水質・底質の採取地点と発生源の位置

2. 2 排水処理施設でのサンプリング

排水処理施設の検討は、県内6事業所の工場廃水処理施設（活性汚泥3ヶ所、凝集・濾過1箇所、凝集・活性汚泥1箇所、凝集1箇所）について流入水と排水を同時に採取して行った。

2. 3 分析法

2. 3. 1 河川水質

環境省の外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル³⁾等により、河川水1Lを固相抽出法(NEXUSガラスカートリッジを使用)で、抽出・精製し、ジクロロメタンに溶出して、窒素ガスパージ法で濃縮し、GC/MS(島津QP2010)で測定した。

2. 3. 2 河川底質

外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル等³⁾⁴⁾により、底質20gからアセトンを用いて液液抽出法でアルキルフェノール類を抽出、シリカゲルカラムで精製し、窒素ガスパージ法で濃縮して、GC/MS(島津QP2010)で測定した。

2. 3. 3 排水処理装置の流入水と排水

アルキルフェノール類は、試料200mlをグラスファイバーろ紙で濾過し、ろ取したSS分をアセトン抽出してろ水に加え、以下、外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアルによりジクロロメタンで液液抽出後、シリカゲルカラムで精製し、窒素ガスパージ法で濃縮してGC/MSで測定した。

アルキルフェノールエトキシシレート⁶⁾の分析は、佐々木ら⁶⁾、田原ら⁶⁾等を参考にし次のように行った。グラスファイバーろ紙で濾過後、濾液を固相カートリッジ(PLS-3)に通し、ジクロロメタンで溶出後、窒素ガスパージ法で乾固直前まで濃縮し、メタノールに転溶して検液とし、LC/MS(Waters QZ2000)で分析した。LC/MSの分析は、条件(カラム: Inertsil Ph-3(5 μ m 4.6 \times 150mm), 移動相: 水49%/100mM酢酸アンモニウム3%/メタノール48%-45分-水9%/100mM酢酸アンモニウム1%/メタノール90%, カラム温度: 40 $^{\circ}$ C, 流速: 0.5ml/min, イオン化法: ESI+, コーン電圧: 10~45V)を用いた。

3 結果と考察

3. 1 河川水質と底質および発生源排水中のビ

スフェノール類の関係

全体に、水質、底質共にアルキルフェノール類(4-t-オクチルフェノール、4-n-オクチルフェノールおよびノニルフェノール)は定量下限未満であった。水質では、秋季に地点2の御清水川末端で4-t-オクチルフェノール(0.01 μg/L)が、地点5の神明橋(浅水川)で4-n-オクチルフェノール(0.02 μg/L)とノニルフェノール(0.11 μg/L)がそれぞれ検出され、春季に地点4の糺橋で4-t-オクチル

フェノール(0.12 μg/L)と4-n-オクチルフェノール(0.01 μg/L)が、また地点9の狐橋(狐川)で4-t-オクチルフェノール(0.02 μg/L)とノニルフェノール(0.93 μg/L)が検出された。秋季と春季の2回ともにアルキルフェノール類が定量下限以上の所はなかった。また、底質中のアルキルフェノール類は、1箇所、地点9の狐橋(狐川)でノニルフェノール(8.4 μg/100mg)が検出されたが、他は定量下限未満であった。(表1)

表1 河川水質および底質中のアルキルフェノール類

No.	採水場所	水質 (μg/L)			底質 (μg/100mg)		
		4-t-octyl-phenol	4-n-octyl-phenol	nonyl-phenol	4-t-octyl-phenol	4-n-octyl-phenol	nonyl-phenol
1	万代橋 (日野川)	ND*1	ND*1	ND*2			
		ND*1	ND*1	ND*2			
2	御清水川 末端	0.01	ND*1	ND*2	ND*3	ND*3	ND*4
		ND*1	ND*1	ND*2			
3	高見橋 (吉野瀬川)	ND*1	ND*1	ND*2			
		ND*1	ND*1	ND*2			
4	糺橋 (日野川)	ND*1	ND*1	ND*2			
		0.12	0.01	ND*2			
5	神明橋 (浅水川)	ND*1	0.02	0.1			
		ND*1	ND*1	ND*2			
6	天王川 末端	ND*1	ND*1	ND*2	ND*3	ND*3	ND*4
		ND*1	ND*1	ND*2			
7	清水山橋 (日野川)	ND*1	ND*1	ND*2			
		ND*1	ND*1	ND*2			
8	江守橋 (江端川)	ND*1	ND*1	ND*2	ND*3	ND*3	ND*4
		ND*1	ND*1	ND*2			
9	狐橋 (狐川)	ND*1	ND*1	ND*2	ND*3	ND*3	8.4
		0.02	ND*1	0.9			
10	日光橋 (日野川)	ND*1	ND*1	ND*2			
		ND*1	ND*1	ND*2			

上段:2003年9月
下段:2004年6月

- ND*1 : 定量下限 (0.01 μg/L) 未満
- ND*2 : 定量下限 (0.1 μg/L) 未満
- ND*3 : 定量下限 (0.05 μg/100mg) 未満
- ND*4 : 定量下限 (0.5 μg/100mg) 未満

発生源の排水では、5箇所中1箇所でノニルフェノール(0.51 μg/L)が検出された。ノニルフェノールが検出された発生源 e の排水は、地点

5の神明橋(浅水川)の少し上流に排水口を持つ共同排水路に流入している。(表2)

表2 発生源の排水中のアルキルフェノール類

事業所	(μg/L)		
	4-t-octyl phenol	4-n-octyl phenol	nonylphenol
a	ND ^{*1}	ND ^{*1}	ND ^{*2}
b	ND ^{*1}	ND ^{*1}	ND ^{*2}
c	ND ^{*1}	ND ^{*1}	ND ^{*2}
d	ND ^{*1}	ND ^{*1}	ND ^{*2}
e	ND ^{*1}	ND ^{*1}	0.51

ND^{*1} : 定量下限 (0.05 μg/L) 未満
 ND^{*2} : 定量下限 (0.5 μg/L) 未満

日野川水系の最も上流の採水地点は、地点1の万代橋(日野川)で、この付近の上流には、排水量の多い繊維やプラスチック関連等界面活性剤を多量に使用するような事業所はない。従って、最も汚染が少ないと考えられる。地点2の御清水川末端は、川幅1mほどの小さな支流の最下流部であるが、この上流1~2Kmのところには、発生源 a 他の事業所があり、排水採取時の結果ではアルキルフェノール類の検出はなかったが、4-n-オクチルフェノールが検出されたのは、これらの事業所の影響が考えられる。地点3の高見橋(吉野瀬川)は、川幅4mほどの支流であるが上流数100mのところには発生源 b がある。地点3と発生源 b のどちらもアルキルフェノール類は検出されなかった。地点4の糺橋(日野川)の上流には発生源 c ほか、いくつかの事業所があり、発生源 c の排水ではアルキルフェノール類は定量下限未満であったが、地点4では4-t-オクチルフェノール(0.12 μg/L)と4-n-オクチルフェノール(0.01 μg/L)が検出されており、事業所排水の影響と考えられる。地点5の神明橋(浅水川)では4-n-オクチルフェノール(0.02 μg/L)とノニルフェノール(0.1 μg/L)を検

出したが、その50mほど上流に発生源 d と発生源 e がある工業団地の排水口があり、発生源 e の排水ではノニルフェノール(0.5 μg/L)を検出した。ただし、検出濃度は地点5の神明橋で検出された濃度の5倍ほどであり、どちらも定量下限付近の濃度である。地点6の天王川末端のすぐ上流には、プラスチック工場等の排水路の排水口があるが、水質、底質ともにアルキルフェノール類は定量下限未満であった。地点7の清水山橋(日野川)は、1999年の全国一斉調査と2000年の県の調査でアルキルフェノール類が検出されたが、今回は定量下限未満であった。地点8の江守橋(江端川)の上流に事業所等の発生源はなく、水質と底質ともにアルキルフェノール類は定量下限未満であった。地点9の狐橋(狐川)の上流には繊維関連工場等の発生源があり、水質で4-t-オクチルフェノール(0.02 μg/L)とノニルフェノール(0.9 μg/L)が、底質でノニルフェノール(8.4 μg/L)がそれぞれ検出された。水質のノニルフェノールの濃度は、地点5の検出値の9倍であった。地点10の日光橋(日野川)は、日野川水系の末端になり、各水系からの河川水が合流しているが、水質中のアルキルフェ

ノール類は定量下限未満であった。

発生源の事業所での聞き取り調査では、アルキルフェノール類を含む界面活性剤の使用について、数年前から、完全に停止して他の界面活性剤に転換しているか、ごく一部でのみ使用しているか等の対応をとっている。これは、アルキルフェノール類の内分泌攪乱作用の疑いが出て以降、業界を通じた行政からの要請にこたえたものである。ただし、完全に使用していないわけではなく、調査した5事業所中1事業所は、作業内容により一時的に使用することがあると回答した。今回、事業所からのアルキルフェノール類が検出されたのは、5事業所中1事業所で、ノニルフェノールの定量下限値(0.5 μg/L)であった。

環境省が行っている内分泌攪乱作用を有する可能性がある化学物質に関する動物試験による評価によれば、アルキルフェノール類のノニルフェノールと4-t-オクチルフェノールは内分泌攪乱物質の可能性があり、環境の生物の生殖に影響を与え

ないと考えられる予測無影響濃度 (PNEC) についてノニルフェノールは 0.608 μg/L、4-t-オクチルフェノールは 9.92 μg/L を提案している。今回の河川水質の結果では、地点9の狐橋(狐川)のノニルフェノールがこの濃度を上回っている他は、すべて低い濃度であり、変動はあるものの、ほとんどの水域で問題のないレベルであると推測される。

3. 2 発生源対策

アルキルフェノール類を含む界面活性剤の本体であるオクチルフェノールエトキシレートおよびノニルフェノールエトキシレートは、1事業所を除き、定量下限未満であった。事業所Ⅲの処理前の流入水にオクチルフェノールエトキシレート(>130 μg/L)を検出した。しかし、この処理施設の処理後の排水中エトキシレート濃度は定量下限未満であった。(表3)

表3 排水処理施設の流入水と排水中のアルキルフェノール類とアルキルフェノールエトキシレート

事業所	処理方式	採水場所	(μg/L)				
			4-t-octyl phenol	4-n-octyl phenol	nonylphenol	octylphenol ethoxylate	nonylphenol ethoxylate
I	凝集・濾過	処理前	ND ^{*1}	ND ^{*1}	ND ^{*2}	ND ^{*3}	ND ^{*3}
		処理後	ND ^{*1}	ND ^{*1}	ND ^{*2}	ND ^{*3}	ND ^{*3}
II	凝集	処理前	ND ^{*1}	ND ^{*1}	ND ^{*2}	ND ^{*3}	ND ^{*3}
		処理後	ND ^{*1}	ND ^{*1}	ND ^{*2}	ND ^{*3}	ND ^{*3}
III	活性汚泥	処理前	ND ^{*1}	ND ^{*1}	ND ^{*2}	>130	ND ^{*3}
		処理後	ND ^{*1}	ND ^{*1}	ND ^{*2}	ND ^{*3}	ND ^{*3}
IV	活性汚泥	処理前	ND ^{*1}	ND ^{*1}	ND ^{*2}	ND ^{*3}	ND ^{*3}
		処理後	ND ^{*1}	ND ^{*1}	ND ^{*2}	ND ^{*3}	ND ^{*3}
V	活性汚泥	処理前	ND ^{*1}	0.80	ND ^{*2}	ND ^{*3}	ND ^{*3}
		処理後	ND ^{*1}	ND ^{*1}	ND ^{*2}	ND ^{*3}	ND ^{*3}
VI	凝集・活性汚泥	処理前	0.08	ND ^{*1}	3.1	ND ^{*3}	ND ^{*3}
		処理後	ND ^{*1}	ND ^{*1}	0.51	ND ^{*3}	ND ^{*3}

ND^{*1} : 定量下限(0.05 μg/L) 未満

ND^{*2} : 定量下限(0.5 μg/L) 未満

ND^{*3} : 定量下限(5 μg/L) 未満

今回の発生源対策に係わる調査研究の本来の目的は、廃水処理施設の処理方式の違いによるアルキルフェノール類の分解効率等を調査し、アルキルフェノール類の発生源での対策を検討するものであった。しかし、実際には、アルキルフェノール類を含む界面活性剤からアルキルフェノール類を含まない界面活性剤への転換が浸透しており、排水処理施設の比較はできない状態であった。アルキルフェノールエトキシレートが分解して出来るアルキルフェノール類も廃水処理施設や河川中の微生物により分解される¹⁰⁾とみられ、排水処理施設における問題点はみられなかった。

4 まとめ

アルキルフェノール類については、環境水中の濃度は、年間若干の変動があるものの、10地点中7地点は定量下限未満であった。定量下限を超えてアルキルフェノール類が検出された3箇所中1箇所のノニルフェノール濃度は環境省が提案している予測無影響濃度(0.608g/L)を超えていた。事業所からのアルキルフェノール類の流出は、事業所によっては、若干あると考えられるが、河川の水質や底質の汚染を大きく高めるほどのものではないと推定され、各事業所の現在の排水処理法を変更してアルキルフェノール類の処理対策をとる必要性はみられなかった。

この研究は平成14年度と平成15年度の地域科学技術振興研究事業（特別電源所在県科学技術振

興事業補助金）により行われた。

5 参考文献

- 1) 環境庁 平成10年度環境ホルモン緊急全国一斉調査報告書(1999)
- 2) 福井県 平成12年度環境白書(2001)
- 3) 環境庁 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(1998)
- 4) 永光弘明他:GC/MS及びLC/MS分析による下水処理過程におけるノニルフェノールエトキシレート関連物質の分解過程の検討,
- 5) 佐々木哲也他:LC/MSを用いたアルキルフェノールおよびアルキルフェノールポリエトキシレートの分析,第9回環境化学討論会講演要旨集(200)
- 6) 田原るり子他:LC/MSによる化学物質分析法の基礎的検討(18),第13回環境科学討論会講演要旨集(2004)
- 7) 環境省 ノニルフェノールが魚類に与える内分泌攪乱作用の試験結果に関する報告書(案)(2001)
- 8) 環境省 魚類を用いた生態系への内分泌攪乱作用に関する試験結果について(案)(2001)
- 9) 磯部友彦他:水環境中におけるノニルフェノールの挙動と環境影響,水環境学会誌,21,13~18(1998)
- 10) 古沢茂美他:ノニルフェノールの微生物分解,水環境学会誌,23,243~245(2000)